

527514

10/527514

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024446 A1(51) 国際特許分類⁷: B32B 27/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011541

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 10 日 (10.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-263755 2002 年 9 月 10 日 (10.09.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 裕之 (TANAKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市園山二丁目15番B4-12号 Shiga (JP). 田中

邦政 (TANAKA, Kunimasa) [JP/JP]; 〒569-0827 大阪府高槻市如是町26番2号 Osaka (JP). 松井 良輔 (MATSUI, Ryosuke) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市園山2丁目13-1 北園寮B-39 Shiga (JP).

(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒520-8558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 知的財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED POLYESTER FILM

(54) 発明の名称: 二軸配向ポリエステルフィルム

(57) Abstract: A biaxially oriented polyester film which is made mainly of a polyester having a main melting point of 245 to 265°C and exhibits an index of puncture resistance of pouch at dropping of 2.0 or above at 0°C and a breaking strength of 100Mpa or above in the longer direction of the film at 120°C is excellent in heat resistance, mechanical strengths, impact resistance, and flexing resistance, and useful particularly as packaging material.

(57) 要約: 本発明の主たる融点が245~265°Cであるポリエステルを主成分とし、0°Cにおける落袋強度指数が2.0以上、120°Cにおけるフィルム長手方向の破断強度が100MPa以上である二軸配向ポリエステルフィルムは、耐熱性、機械強度、耐衝撃性及び耐屈曲性に優れ、特に、包装材料として有用である。



WO 2004/024446 A1

明細書

二軸配向ポリエステルフィルム

技術分野

本発明は、耐熱性、機械強度に優れ、かつ耐衝撃性及び耐屈曲性に優れた二軸配向ポリエステルフィルムに関する。

背景技術

ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルフィルムは、優れた機械的特性、熱的特性、電気的特性、表面特性、光学特性、耐熱性、耐薬品性などの性質を利用して、磁気記録媒体用、工業材料用、包装用など種々の用途に幅広く用いられている。しかし、ポリエステルフィルムは、包装材料などで特に求められる耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に劣るため、包装材料用途では、ナイロン二軸延伸フィルムが多く使用されている。ナイロンフィルムは、吸湿率および湿度膨張係数が大きく、保存時や加工時の取り扱いに注意を要し、蒸着加工が困難である。また、耐熱性や印刷適性、腰の強さ、寸法安定性を補うため、ナイロンフィルムは、ポリエステルフィルムと貼り合わせた形態で用いられる場合が多い。

また、ポリエステルフィルム単体に耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性を与える方法として、ポリエチレンテレフタレートにダイマー酸などの長鎖脂肪族ジカルボン酸等の成分を共重合することによって柔軟性ポリエステルフィルムを得る方法（特開平6-79776号公報）や、変性ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートを配合し柔軟性ポリエステルフィルムを得る方法（特開2001-11213号公報）が提案されている。このような柔軟フィルムでは弾性率が大きいというPETフィルム本来の長所が損なわれ、高価な共重合成分を使用するためコストが高くなりやすい。さらに、従来の柔軟フィルムは、耐熱性が低く、粘着しやすいため製膜工程や加工工程で巻き付きなどのトラブルが起こ

りやすいという問題があった。

発明の開示

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、主たる融点が245～265℃であるポリエステルを主成分とし、0℃における落袋強度指数が2.0以上、120℃におけるフィルム長手方向の破断強度が100MPa以上である。

さらに、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、好ましくは、0℃における落袋強度指数が2.0以上、120℃におけるフィルム長手方向の破断強度が100MPa以上である二軸配向ポリエステルフィルムであって、融点が245～265℃である芳香族ポリエステルを主成分とする層（A層）と、融点が215～265℃である混合熱可塑性樹脂からなる層（B層）が交互に5層以上積層され、B層の混合熱可塑性樹脂は、芳香族ポリエステルを90～99.8重量%、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有し、主たる融点が245～265℃であるポリエステルを主成分とする。

発明の実施するための最良の形態

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、主たる融点が245～265℃であるポリエステルを主成分とし、0℃における落袋強度指数が2.0以上、120℃におけるフィルム長手方向の破断強度が100MPa以上である二軸配向ポリエステルフィルムである。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムに用いるポリエステルは、主たる融点が245～265℃であるポリエステルである。ここで、主たる融点とは、示差走査熱量計を用いて昇温速度10℃/分で測定して得られる融解ピークの温度を指す。また、融解ピークが複数存在する時は、主たる融点とは、もっとも融解熱量の大きなピーク温度を指す。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムに用いるポリエステルは、テレフタル酸、イソフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸と、エチレングリコール、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールから選ばれる少なくとも1種の脂肪族アルコール

とからなる芳香族ポリエステルを主体とするポリエステルが好ましい。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、繰返し単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレートおよびポリテトラメチレンテレフタレートからなるポリエステルとすることが好ましい。繰返し単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレートおよびポリテトラメチレンテレフタレートからなるポリエステルからなる二軸配向ポリエステルフィルムは、特に機械強度および耐熱性が優れており、かつ耐屈曲性、耐衝撃性に優れたフィルムとなる。

また、0℃における落袋強度指数とは、無延伸ポリプロピレンシートと二軸配向ポリエステルフィルムを貼り合わせて袋とし、食塩水を充填して0℃において落下テストを行った際に破袋するまでの落下回数を指す。無延伸ポリプロピレンシートは、一般に袋材として用いられる際にシーラントとして用いられている。

0℃における落袋強度指数は、具体的には、下記の方法で測定した。

まず、三井武田ケミカル（株）製接着剤タケラックA610と硬化剤タケネートA50を9：1で混合し、酢酸エチルで希釈した接着剤を用い、ドライ厚さ1μmとなるようにサンプル表面に塗布し、厚さ60μmの東レ合成フィルム

（株）製トレファンNO T3931と二軸配向ポリエステルフィルムを貼り合わせた。

次に貼り合わせフィルムを40℃で48時間硬化させ、ヒートシーラー（160℃）で4方シール袋（20cm×15cm）を作成した。2.5重量%食塩水を250gを袋に封入し、食塩水を封入した袋を0℃の冷蔵庫で8時間保温した。その後、1.25mの高さから、食塩水を封入した袋を0℃で落下させ、破袋もしくは袋にピンホールが発生するまでの落下回数を1サンプルについて10回以上測定した。破袋もしくは袋にピンホールが発生するまでの落下回数の平均値を0℃における落袋強度指数とした。

市販のポリエチレンテレフタレートフィルムを用いると、落袋強度指数は1.0、すなわち全て1回目の落下で袋が破れるが、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、低温での耐衝撃性に優れ、落袋強度指数が、2.0以上、好ましくは2.3以上、より好ましくは2.5以上である。

また、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、120℃におけるフィルム

長手方向の破断強度が100MPa以上である。120℃におけるフィルム長手方向の破断強度が100MPaより小さい場合、印刷、蒸着、貼り合わせなどの加工工程で高温になった時に工程張力によって、フィルム切れ、片伸び、フィルム幅方向の収縮などの問題が発生する。本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、120℃におけるフィルム長手方向の破断強度が、好ましくは120MPa以上である。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムのフィルム全体の厚さは、例えば、包装用フィルムの場合は、好ましくは5～40μm、特に好ましくは10～25μmである。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムのフィルム長手方向および幅方向の弾性率が共に3GPa以上であることが好ましい。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムにおいて、特に0℃における落袋強度が強く、耐熱性に優れたフィルムとするためには、融点が245～265℃である芳香族ポリエステルを主成分とする層（A層）と、融点が215～265℃である混合熱可塑性樹脂からなる層（B層）が交互に5層以上積層され、B層の混合熱可塑性樹脂が、芳香族ポリエステルの90～99.8重量%、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有する二軸配向ポリエステルフィルムとすることが好ましい。

また、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムにおいて、下記の構成のフィルムとすることにより、0℃における落袋強度指数が2.0以上である二軸配向ポリエステルを得ることもできる。

融点が245～265℃である芳香族ポリエステルを主成分とする層（C層）と、ポリエステルの主成分とする層（D層）を交互に9層以上積層し、ポリエステルの主成分とする層（D層）が、融点が210～260℃であり、D層が、C層を構成するポリエステルよりも融点が5～35℃低いポリエステルの主成分とする層であり、フィルム全体の厚さに対するD層の厚みの比率を5～20%とし、C層の面配向を比較的高く、かつD層の面配向が低くなるような延伸条件、熱固定条件とする。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムについて、さらに説明

をする。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムにおいて、A層及びB層に用いられる芳香族ポリエステルは、テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸と、エチレングリコール、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールから選ばれる少なくとも1種の脂肪族アルコールとからなる芳香族ポリエステルであることが好ましい。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのA層に用いる芳香族ポリエステルは、耐熱性が高く機械強度の大きなフィルムを得るために、融点が245～265℃であることが好ましい。融点が245～265℃であると、積層フィルムの耐熱性や機械強度が良好である。A層に用いる芳香族ポリエステルの融点は、245～265℃がより好ましい。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのB層に用いる混合熱可塑性樹脂は、融点が215～265℃である混合熱可塑性樹脂であることが好ましい。B層に用いる混合熱可塑性樹脂の融点は230～255℃がより好ましい。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのB層に用いる混合熱可塑性樹脂は、芳香族ポリエステルを90～99.8重量%と、ガラス転移温度20℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有することが好ましい。B層に用いる混合熱可塑性樹脂には、ガラス転移温度20℃以下である熱可塑性樹脂を、0.5～5重量%含有することがより好ましい。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのB層に用いる混合熱可塑性樹脂中の芳香族ポリエステルが90～99.8重量%であると、耐衝撃性、耐屈曲性が低下せず、耐熱性、力学強度が良好である。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのB層に用いる混合熱可塑性樹脂中のガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有する場合は、耐衝撃性、耐屈曲性が低下せず、耐熱性、力学強度が良好であり、フィルムのヘイズが高くなって、不透明なフィルムとなりやすいという問題が起きない。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのB層に用いる混合熱可塑性樹脂中の混合熱可塑性樹脂の融点が215～265℃であると、耐熱性、力学強度が良好である。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムの混合熱可塑性樹脂からなるB層は、単層のフィルムとして用いた場合であっても、耐屈曲性が比較的優れたものである。本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、好ましくは、融点が245～265℃である芳香族ポリエステルを主成分とするA層と、混合熱可塑性樹脂からなるB層を、交互に5層以上積層することによって、耐熱性、機械強度と耐屈曲性を両立させることができ、さらに耐衝撃性、耐屈曲性を向上することができる。積層層数が5層以上の場合、耐衝撃性や耐屈曲ピンホール性が良好なフィルムを得ることができ、また、加工工程や使用時に加熱した場合、A層とB層の寸法変化の差によってカールしたり平面性が悪化してしまう問題が起きない。さらに、特に耐熱性と落袋強度、および耐屈曲ピンホール性が高いフィルムとするためには、A層とB層の層数を9層以上、特に好ましくは50層以上200層以下とすることが好ましい。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのB層は、本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのA層と比較して、耐屈曲性、耐衝撃性に優れており、A層と交互に積層することによって、屈曲変形を受けた時のA層の変形量を低下させ、衝撃を受けた時の衝撃吸収層として機能する。二軸配向ポリエステルフィルムの耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性は、一般に積層層数を増加することによって、屈曲変形や衝撃吸収を分散させることができるため、さらに向上させることができる。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムの各層の平均厚さは、好ましくは0.02～0.5 μ m、さらに好ましくは0.05～0.15 μ mである。各層の平均厚さが0.5 μ mより大きい場合は、B層単体としての耐屈曲性や耐衝撃性は十分なものの、A層の屈曲変形や衝撃吸収を分散させる効果が小さくなるため積層フィルムとしての耐衝撃性、耐屈曲ピンホール特性が低下しやすい傾向がある。逆に各層の平均厚さが0.02 μ mより小さい場合は薄くなりすぎるため、B層単体としての耐屈曲性、耐衝撃性が低下してしまうため積層フ

ィルムとしての耐衝撃性、耐屈曲ピンホール特性が低下しやすくなる。

本発明の好ましい態様の二軸配向積層ポリエステルフィルムを構成するA層に用いる芳香族ポリエステルは、繰返し単位の70～95モル%がエチレンテレフタレート単位、5～30モル%がテトラメチレンテレフタレート単位からなる芳香族ポリエステルを主成分とすることが、特に好ましい。繰返し単位の70～95モル%がエチレンテレフタレート単位、5～30モル%がテトラメチレンテレフタレート単位からなる芳香族ポリエステルを主成分とするA層とすることにより、コスト、機械特性、耐熱性と耐屈曲ピンホール性を両立することができる。エチレンテレフタレート単位の含有量が70モル%より小さいと、耐熱性、機械強度に劣った積層フィルムとなる場合がある。また、テトラメチレンテレフタレート単位の含有量が30モル%より大きい場合は、耐熱性、機械強度に劣った積層フィルムとなる場合がある。また、エチレンテレフタレート単位の含有量が95モル%より大きい場合は、耐屈曲性が劣った積層フィルムと場合がある。ブチレンテレフタレート単位の含有量が5モル%より小さい場合は、耐屈曲性が劣った積層フィルムとなる場合がある。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムを構成するA層に用いる芳香族ポリエステルには、イソフタル酸やプロパンジオール、シクロヘキサンジメタノールや長鎖脂肪酸などの共重合成分を少量用いても良い。A層に用いる芳香族ポリエステルのエチレンテレフタレート単位とテトラメチレンテレフタレート単位の合計量が全ポリエステル中の90モル%以上であることが好ましい。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムを構成するB層に用いる混合熱可塑性樹脂は、好ましくは、繰返し単位の20～90モル%がエチレンテレフタレート単位と、繰返し単位の10～80モル%がテトラメチレンテレフタレート単位とからなり、エチレンテレフタレート単位とテトラメチレンテレフタレート単位の合計量が90モル%以上である芳香族ポリエステルと、ガラス転移温度が30℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有する混合物である。かかる混合熱可塑性樹脂とした場合に、特に耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に優れたフィルムを得ることができる。

B層に用いる混合熱可塑性樹脂のエチレンテレフタレート単位は、50～90

モル%がさらに好ましく、テトラメチレンテレフタレート単位は、10～50モル%がさらに好ましい。B層に用いる混合熱可塑性樹脂のエチレンテレフタレート単位の含有量が90モル%以下であると、耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性が良好なフィルムとなる。B層に用いる混合熱可塑性樹脂のテトラメチレンテレフタレート単位の含有量が10モル%以上であると、耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性が良好なフィルムとなる。また、B層に用いる混合熱可塑性樹脂のエチレンテレフタレート単位の含有量が50～90モル%であると、耐熱性のよいフィルムとなり、A層との熱特性の差が小さいので、カール発生や平面性の悪化がなく、界面での接着性が低下するといった問題が発生しない。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのA層を構成するポリエステル融点と、B層を構成する混合樹脂の融点の差が10℃以下であることが好ましい。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのA層は、最外層であることが好ましい。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムの該A層および該B層には、取り扱い性、加工性を向上させるために、平均粒子径0.01～5 μ mの公知の粒子を、含有することが好ましい。本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのA層およびB層に含有させる粒子は、内部粒子、無機粒子、有機粒子が好ましい。本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのA層およびB層には、粒子を、好ましくは0.01～3重量%、より好ましくは0.05～3重量%、さらに好ましくは0.1～3重量%、特に好ましくは0.3～3重量%含有させる。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのA層およびB層に含有させることができる内部粒子の析出方法としては公知の技術を用いることができ、例えば、特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、および特開昭54-90397号公報などに記載の技術を採用することができる。さらに、特公昭55-20496号公報や特開昭59-204617号公報などに記載の他の粒子を併用することもできる。平均粒子径を0.01～5 μ mとすると、フィルムに欠陥が生じない。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムのA層およびB層に含有させることができる無機粒子としては、例えば、湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミ、マイカ、カオリン、クレーなど、有機粒子としては、スチレン、シリコーン、アクリル酸類、メタクリル酸類、ポリエステル類、ジビニル化合物などを構成成分とする粒子を使用することができる。なかでも、湿式および乾式シリカ、アルミナなどの無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼンなどを構成成分とする粒子を使用することが好ましい。さらに、これらの内部粒子、無機粒子および有機粒子は二種以上を併用してもよい。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムを構成するA層の積層厚さの合計値 ΣT_a と、B層の積層厚さの合計値 ΣT_b の比率($\Sigma T_a / \Sigma T_b$)は、好ましくは1～10、より好ましくは2～7である。 T_a / T_b が1より小さいと、耐熱性、機械強度の劣ったフィルムとなる場合があり、10より大きいと、耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性が悪くなる場合がある。

本発明の好ましい態様の二軸配向ポリエステルフィルムは、5層以上の積層フィルムである。本発明の好ましい態様の二軸配向積層ポリエステルフィルムの製造方法は、ポリマーAとポリマーBを交互に配置することから、2台以上の熔融押出機を用いて、各々の押出機に該ポリマーを供給し、熔融押出を行い、Tダイ上部に設置したフィードブロックやスタティックミキサー、マルチマニホールドなどを用いて積層する方法を好ましく用いることができる。

特に好ましい製造方法としては、ポリマーAおよびポリマーBをフィードブロックにて3層以上に積層した後、スタティックミキサーを用いて積層数を増加させ、Tダイからシート状に吐出し、金属冷却ロール上で急冷することによって、未延伸シートを得る方法が採用される。この時、各層の厚みムラを低減させ、層間の接着力の大きなフィルムを得るためには、上記A層を構成するポリエステルの融点と、B層を構成する混合熱可塑性樹脂の融点の差が10℃以下であることが好ましい。また、上記A層が最外層に積層すると、滑り性、表面の耐熱性が良好となるので好ましい。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、上記のようにして得られた二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、金属アルミニウム、酸化珪素、酸化アルミニウムのよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物の蒸着層を設けることが好ましい。

二軸配向ポリエステルフィルムに蒸着されるこれらの金属化合物は、単独で用いても良いし、混合して用いても良い。

また、蒸着薄膜の作製方法としては、真空蒸着法、E B蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができるが、生産性やコストの点から、真空蒸着法が最も好ましい。

また、二軸配向ポリエステルフィルムと蒸着層との密着性を向上させるために、フィルムの表面をあらかじめコロナ放電処理やアンカーコート剤を塗布する方法により前処理しておくことが望ましい。

本発明の蒸着層を設けた二軸配向ポリエステルフィルムは、耐屈曲性に優れ、袋として用いたときに屈曲変形してもガスバリア性の低下が少ない。また、耐熱性に優れ、弾性率が大きいため、蒸着後の加工工程における工程張力によってフィルムが伸びることによる蒸着層の破断に起因するガスバリア性低下が起こりにくいという長所がある。

また、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムを包装袋用として使用する場合には、二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に融点が100～230℃のヒートシール層を設けることが好ましい。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムにヒートシール性を付与するためには、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー等のシーラントとよばれる無延伸フィルムと積層して積層体として用いることができる。また、要求性能に応じて、ヒートシール層を設けた二軸配向ポリエステルフィルムに、他の延伸フィルム、たとえば、ナイロンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム等を積層してもよい。他の延伸フィルムをラミネートする方法としては、接着剤を用いたドライラミネート法、押出ラミネート法などの方法が用いられる。

次に、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの好ましい製造方法について、

具体的に記述する。

芳香族ポリエステル調製方法としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートの場合、下記の方法を採用することができる。

テレフタル酸ジメチル100重量%、エチレングリコール60重量%の混合物に、テレフタル酸ジメチル量に対して酢酸マグネシウム0.09重量%、三酸化アンチモン0.03重量%を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行う。次いで、該エステル交換反応生成物に、テレフタル酸ジメチル量に対して、リン酸85%水溶液0.020重量%を添加した後、重縮合反応層に移行する。さらに、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して1mmHgの減圧下、290℃で常法により重縮合反応を行い、所望の極限粘度のポリエチレンテレフタレート樹脂を得る。粒子を添加する場合は、エチレングリコールに粒子を分散させたスラリーを用いて重合を行うことが好ましい。

また、ポリテトラメチレンテレフタレートの製造方法としては、例えば以下のように行うことができる。

テレフタル酸100重量%、1,4-ブタンジオール110重量%の混合物を窒素雰囲気下で140℃まで昇温して均一溶液とした後、テレフタル酸に対してオルトチタン酸テトラ-*n*-ブチル0.054重量%、モノヒドロキシブチルスズオキサイド0.054重量%を添加し、常法によりエステル化反応を行う。次いで、オルトチタン酸テトラ-*n*-ブチル0.066重量%を添加して、減圧下で重縮合反応を行い、所望の極限粘度のポリブチレンテレフタレート樹脂を得る。

なお、A層、B層に用いる芳香族ポリエステルとして、繰り返し単位としてエチレンテレフタレートとテトラメチレンテレフタレートを有する芳香族ポリエステルを用いる場合、上記のようにして得られたポリエチレンテレフタレートとポリテトラメチレンテレフタレートをあらかじめ二軸押出機を用いて混練しても良い。また、熔融時の粘度差が大きくならないようにそれぞれのポリエステルの重合度を工夫し、製膜の押出時に樹脂チップを混合して用いることが好ましい。また、B層用混合樹脂としては、それぞれの樹脂チップを混合して用いても良い。また、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂の分散性の良いフィルムを得るためには、あらかじめポリエチレンテレフタレートもしくはポリテトラメ

チレンテレフタレート中に低ガラス転移温度の熱可塑性樹脂を高濃度に混練して得たマスターチップを用いる方法が特に好ましい。

上記のようにして得たポリエステルを各々窒素雰囲気、真空雰囲気などで、例えば150℃5時間の乾燥を行い、その後、個別の押出機に供給し熔融する。次いで、別々の経路にて、フィルターやギヤポンプを通じて、異物の除去、押出量の均整化を行い、フィードブロックにて、A/B/Aの3層に積層する。ついで、スタティックミキサーを用いて、幅方向に2分割し、合流させることによって5層フィルムとし、さらに目的とする層数になるように、スタティックミキサーを設け、積層数を所望の数に増加させた後、Tダイより冷却ドラム上にシート状に吐出する。

その際、例えば、ワイヤー状電極もしくはテープ状電極を使用して静電印加する方法、キャストイングドラムと押出したポリマーシート間に水膜を設けたキャスト法、キャストイングドラム温度をポリエステルのガラス転移点～（ガラス転移点－20℃）にして押出したポリマーを粘着させる方法、もしくは、これらの方法を複数組み合わせた方法により、シート状ポリマーをキャストイングドラムに密着させ、冷却固化し、未延伸フィルムを得る。これらのキャスト法の中でも、ポリエステルを使用する場合は、生産性平面性の観点から、静電印加する方法が好ましく使用される。

また、ポリオレフィンを使用する場合には、圧空により冷却ドラムに押しつけるエアナイフ法が好ましい。かかる未延伸フィルムを用いて長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する、あるいは、幅方向に延伸した後、長手方向に延伸する逐次二軸延伸方法、フィルムの長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方法などにより延伸を行なう。

かかる延伸方法における延伸倍率としては、それぞれの方向に、好ましくは、2.0～6.0倍、さらに好ましくは2.8～5.5倍が採用される。また、延伸速度は1,000～200,000%/分であることが望ましく、延伸温度は、ポリエステルの場合、ガラス転移点～（ガラス転移点＋100℃）の温度範囲であれば、任意の温度とすることができる。延伸温度は、好ましくは80～140℃、特に好ましくは長手方向の延伸温度を90～125℃、幅方向の延伸温度を

80～130℃とするのがよい。また、延伸は各方向に対して複数回行なってもよい。

さらに二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行なう。熱処理はオープン中、加熱されたロール上など従来公知の任意の方法により行なうことができる。熱処理温度は120℃以上ポリエステルの融点以下の任意の温度とすることができ、成形加工性、耐衝撃性の点から120～230℃の熱処理温度であることが好ましい。かかる好ましい温度であれば、耐衝撃性が良好で、成形加工性が悪化することもない。成形後の耐衝撃性の点からは熱処理温度は150～220℃がさらに好ましく、170～210℃であればよりいっそう好ましい。また、熱処理時間は、他の特性を悪化させない範囲において任意とすることができ、好ましくは1～60秒間行うのがよい。さらに、熱処理はフィルムを長手方向および／または幅方向に弛緩させて行ってもよい。さらに、インク印刷層や接着剤、蒸着層との接着力を向上させるため、少なくとも片面にコロナ処理を行ったり、コーティング層を設けることもできる。

(特性の測定方法および効果の評価方法)

本発明における特性の測定方法および効果の評価方法は次のとおりである。

(1) 融点、ガラス転移点

セイコーインスツルメント社製のDSC (示差走査熱量計) RDC220を用いて測定した。試料5mgをDSC装置にセットし、25℃から10℃/分で300℃まで昇温した際に結晶融解に基づく吸熱ピーク温度を融点とした。ガラス転移点が0℃以下の樹脂は、-100℃から10℃/分で300℃まで昇温し、ガラス転移点を測定した。

フィルム5mgをサンプルとして用いて上記条件で測定を行い、結晶融解に基づく吸熱ピーク温度を融点とした融解ピークが複数存在する場合は、融解熱量のもっとも大きな吸熱ピークのピーク温度を主たる融点とした。

また、結晶融解に基づく吸熱ピーク温度を融点とした融解ピークが1つだけ存在する場合は、その吸熱ピークのピーク温度を主たる融点とした。

(2) 層数、平均積層厚さ T_a 、 T_b 、厚さ比 ($\Sigma T_a / \Sigma T_b$)

四酸化ルテニウム染色を行ったフィルム断面の薄膜切片を作成し、透過型顕微

鏡像から厚さ方向の層数を数えた。また、A層の平均積層厚さ T_a 、B層の平均積層厚さ T_b を求めるため、9層以下のフィルムの場合は全ての層について、透過型顕微鏡像の視野を変更して10点以上の厚さを測定して平均値を求め平均積層厚さ T_a 、 T_b を求めた。10層以上のフィルムは、A層およびB層それぞれ5層以上を代表層として選択し、それぞれの代表層について透過型顕微鏡像の視野を変更して10点以上の厚さを測定して平均値を求め平均積層厚さ T_a 、 T_b を求めた。さらに、 T_a 、 T_b にそれぞれA層及びB層の層数を積算して積層厚さ合計値 ΣT_a 、 ΣT_b を求め、厚さ比($\Sigma T_a / \Sigma T_b$)を求めた。

(3) 耐屈曲ピンホール性

ASTM F-392に準じて、 297×210 mmの大きさに切り出したフィルムをゲルボテスターを使用し、炭酸ガスを使用して0℃の温度雰囲気にて、500回の繰り返し屈曲試験を実施した。試験を10回行い、ピンホール個数の平均値を算出した。ピンホール個数は少ないほど好ましい。

ピンホール個数が10個以上の場合は、包装材料としての性能に問題がある。

(4) 落袋強度 (耐衝撃性)

落袋強度指数 (落袋強度-1)

三井武田ケミカル(株)製接着剤タケラックA610と硬化剤タケネートA50を9:1で混合し、酢酸エチルで希釈した接着剤を用いた。ドライ厚さ $1 \mu\text{m}$ となるようにサンプル表面に接着剤を塗布し、汎用無延伸ポリプロピレンシートである厚さ $60 \mu\text{m}$ の東レ合成フィルム(株)製トレファンNO T3931と貼り合わせ、40℃で48時間硬化させた貼り合わせフィルムを用いた。ヒートシーラーを用いて、160℃で4方シール袋($20 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$)を作成し、2.5重量%食塩水を250 g封入した。食塩水を封入した袋を、0℃の冷蔵庫で8時間保温した後、1.25 mの高さから0℃の雰囲気下で落下させ、破袋もしくは袋にピンホールが発生するまでの落下回数を1サンプルについて10回以上測定し、平均値を0℃における落袋強度指数とした。

落袋強度 (落袋強度-2)

上記汎用無延伸ポリプロピレンシートでは落袋強度が不足する用途に用いる場合に、衝撃強度の大きなシーラントフィルム、例えばハイレルト用無延伸ポリ

プロピレンシートや線状低密度ポリエチレンシートと積層して用いられることが多い。このような高衝撃性シーラントと併用した場合の落袋強度の指標として、下記方法で落袋強度－2を求めた。

三井武田ケミカル（株）製接着剤タケラック A 6 1 0 と硬化剤タケネート A 5 0 を 9 : 1 で混合し、酢酸エチルで希釈した接着剤を用いた。ドライ厚さ $1 \mu\text{m}$ となるようにサンプル表面に接着剤を塗布し、厚さ $50 \mu\text{m}$ の東レ合成フィルム（株）製トレファン NO Z K 9 3 K（ハイレトルト用グレード）と貼り合わせ、 40°C で 48 時間硬化させた貼り合わせフィルムを用いた。ヒートシーラーを用いて、 160°C で 4 方シール袋（ $20\text{cm} \times 15\text{cm}$ ）を作成し、2.5 重量% 食塩水を 250g 封入した。 0°C の冷蔵庫で 8 時間保温した後、 1.25m の高さから 0°C の雰囲気下で落下させ、破袋もしくは袋にピンホールが発生するまでの落下回数を 1 サンプルについて 10 回以上測定し、平均値を落袋強度－2とした。

落袋強度－2 が 10 回以下の場合、運送時の袋の破れが発生しやすくなるという問題がおきる。

（5）機械強度（弾性率）、耐熱性（ 120°C での破断強度）

フィルム長手方向に長さ 200mm 、幅 10mm の短冊状に切り出したサンプルを用いた。機械強度の指標となる弾性率は、J I S K-7127（1999）に規定された方法にしたがって、東洋精機製作所株式会社製の引張試験機を用いて、 25°C 、65% RH にて測定した。初期引張チャック間距離は 100mm とし、引張速度は $300\text{mm}/\text{分}$ とした。測定はサンプルを変更して 20 回行い、平均値を用いた。

弾性率が 3.0GPa 以下の場合、工程張力での伸びや破断、袋強度低下が問題となるためフィルム厚さを厚くしたり、補強のためのフィルムと貼り合わせる必要があるなどの問題が生じる。

また、同様のサンプルを用い、恒温恒湿槽を有する東洋精機製作所株式会社製の引張試験機を用いて、 120°C での破断強度を測定した。

120°C での破断強度が 100MPa より小さい場合、印刷、蒸着、貼り合わせなどの加工工程で高温になった時に工程張力によってフィルム切れ、片伸び、

フィルム幅方向の収縮などの問題が発生する。

(6) 酸素透過度 ($\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$)

J I S K 7 1 2 9 (1 9 9 2) に従って、モダンコントロール社製、OX-TRAN 2 / 2 0 を用いて、温度 2 0 °C、湿度 0 % R H の条件下で測定した。

(7) 水蒸気透過度 ($\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$)

J I S K 7 1 2 9 (1 9 9 2) に従って、モダンコントロール社製、P E R M A T R A N - W 3 / 3 0 を用いて温度 4 0 °C、湿度 9 0 % R H の条件下で測定した。

(8) 繰り返し摩擦後の酸素透過度 ($\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$)

フィルムを幅方向 2 0 0 m m、長手方向 3 0 0 m m にサンプリングし、重さ 2 0 g のアルミ棒をフィルム上下に幅方向に取り付け、蒸着していない面をロール接触面として、直径 2 0 m m の S U S 製金属固定ロール上に 9 0 ° 巻き付けた状態で、J I S K 7 1 2 9 に準じて、モダンコントロール社製、OX-TRAN 2 / 2 0 を用いて、温度 2 0 °C、湿度 0 % R H の条件下で測定した。

[実施例]

以下、本発明を実施例により説明する。

(ポリエステル1の準備)

実施例には以下のポリエステルおよびポリエーテルエステルを使用した。

(ポリエステル1)

テレフタル酸ジメチル 1 0 0 重量部、エチレングリコール 6 0 重量部の混合物に、テレフタル酸ジメチル量に対して酢酸マグネシウム 0 . 0 9 重量%、三酸化アンチモン 0 . 0 3 重量%を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。エチレングリコールは、無粒子のエチレングリコールと一部平均 2 次粒子径 1 . 1 μm の凝集シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを混合し、最終のポリエチレンテレフタレートポリマーの状態に凝集シリカを 0 . 0 5 重量%含有させた。次いで、該エステル交換反応生成物に、テレフタル酸ジメチル量に対して、リン酸 8 5 % 水溶液 0 . 0 2 0 重量%を添加した後、重縮合反応層に移行した。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して 1 m m H g の減圧下、2 9 0 °C で常法により重縮合反応を行い、固有粘度 0 . 7 0、融点 2 5 5 °C のポ

リエチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステル 2)

テレフタル酸 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 110 重量部の混合物を窒素雰囲気下で 140℃まで昇温して均一溶液とした後、テレフタル酸に対してオルトチタン酸テトラ-n-ブチル 0.054 重量%、モノヒドロキシブチルスズオキサイド 0.054 重量%を添加し、常法によりエステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル 0.066 重量%を添加して、1 mm Hgの減圧下で重縮合反応を行い、固有粘度 0.75 のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。こうして得られたポリエステルチップをさらに常法により固相重合を行い、融点 226℃、固有粘度 1.25 のポリテトラメチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステル 3)

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 90 モル%、イソフタル酸 10 モル%、ジオール成分としてエチレングリコール 100 モル%を用いて、ポリエステル 1 と同様のエステル 3 (融点 234℃) を得た。

実施例 1

A層の原料として、ポリエステル 1 を 80 重量部、ポリエステル 2 を 20 重量部混合して用い、B層原料として、ポリエステル 1 を 78 重量部、ポリエステル 2 を 20 重量部、東レデュポン (株) 製ハイトレル 4777 (ガラス転移点: -45℃) を 2 重量部混合して用いた。混合したポリエステルチップをそれぞれ真空乾燥した後 2 台の単軸押出機を用いて吐出量の比率を A層 : B層 = 4 : 1 とし、溶融押出を行い、B層の両面に A層を積層するように合流させた後、分割、積層を行うスタティックミキサーを 6 段設けることによって合計 129 層とし、Tダイから 20℃に冷却した金属ロール上に静電印加を行いながら吐出させ未延伸フィルムを得た。ついで該未延伸フィルムを 90℃に加熱してロール/ロール間で長手方向に 3.4 倍延伸した。その後テンター式延伸機で幅方向に 105℃で 3.7 倍延伸し、210℃で幅方向に 3%弛緩させながら 10 秒間熱処理を行った後、100℃の冷却ゾーンを通過させ、厚さ 12 μm の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

実施例 2

スタティックミキサーの段数を 2 段とし、9 層フィルムとした以外は実施例 1 と同様にして厚さ 12 μm の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

実施例 3

スタティックミキサーの段数を 1 段とし、5 層フィルムとした以外は実施例 1 と同様にして厚さ 12 μm の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

実施例 4

スタティックミキサーの段数を 10 段とし、2049 層フィルムとした以外は実施例 1 と同様にして厚さ 12 μm の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

実施例 5

A 層原料として、ポリエステル 1 を 75 重量部、ポリエステル 2 を 25 重量部混合して用い、B 層原料として、ポリエステル 1 を 42 重量部、ポリエステル 2 を 50 重量部、東レデュポン（株）製ハイトレル 4777（ガラス転移点：-45℃）を 8 重量部混合して用い、吐出量の比率を A 層：B 層 = 2：1 とした以外は実施例 1 と同様にして、厚さ 12 μm の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

実施例 6

A 層原料として、ポリエステル 1 を 85 重量部、ポリエステル 2 を 15 重量部混合して用い、吐出量の比率を A 層：B 層 = 4：5 とした以外は、実施例 5 と同様にして、厚さ 12 μm の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

実施例 7

A 層の原料としてポリエステル 1 を用い、B 層原料としてポリエステル 2 を用いた。混合したポリエステルチップをそれぞれ真空乾燥した後 2 台の単軸押出機を用いて吐出量の比率を A 層：B 層 = 5：1 とし、溶融押出を行い、B 層の両面に A 層を積層するように合流させた後、分割、積層を行うスタティックミキサーを 6 段設けることによって合計 129 層とし、T ダイから 20℃ に冷却した金属ロール上に静電印加を行いながら吐出させ未延伸フィルムを得た。ついで該未延伸フィルムを 88℃ に加熱してロール／ロール間で長手方向に 3.4 倍延伸した。その後テンター式延伸機で幅方向に 100℃ で 3.5 倍延伸し、215℃ で 20 秒間熱処理を行った後、100℃ の冷却ゾーンを通過させ厚さ 12 μm の二軸配

向ポリエステルフィルムを得た。

比較例 1

スタティックミキサーを設けず、3層フィルムとした以外は実施例1と同様に
して厚さ12 μm の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

比較例 2

A層原料として、ポリエステル1を40重量部、ポリエステル2を60重量部
混合して用い、B層原料として、ポリエステル1を30重量部、ポリエステル2
を76重量部、東レデュポン（株）製ハイトレル4777（ガラス転移点：-4
5℃）を4重量部混合して用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ12 μm
の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

比較例 3

B層原料として、ポリエステル1を38重量部、ポリエステル2を50重量部、
東レデュポン（株）製ハイトレル4777（ガラス転移点：-45℃）を12重
量部混合して用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ12 μm の二軸配向ポ
リエステルフィルムを得た。

比較例 4

B層原料として、ポリエステル1を80重量部、ポリエステル2を20重量部
混合して用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ12 μm の二軸配向ポリ
エステルフィルムを得た。

比較例 5

A層の原料としてポリエステル1を用い、B層原料としてポリエステル3を用
いた。混合したポリエステルチップをそれぞれ真空乾燥した後2台の単軸押出機
を用いて吐出量の比率をA層：B層=1：5として熔融押出を行い、B層の両面
にA層を積層するように合流させ3層フィルムとし、Tダイから20℃に冷却し
た金属ロール上に静電印加を行いながら吐出させ未延伸フィルムを得た。ついで
該未延伸フィルムを70℃に加熱してロール／ロール間で長手方向に3.3倍延
伸した。その後テンター式延伸機で幅方向に80℃で3.3倍延伸し、230℃
で5秒間熱処理を行った後、100℃の冷却ゾーンを通過させ、厚さ12 μm の
二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

実施例 1 ～ 7、比較例 1 ～ 5 のフィルム特性を表 1， 2 に示す。実施例の二軸配向ポリエステルフィルムは、本発明の要件を全て満たし、耐屈曲性、耐衝撃強度、機械強度、耐熱性、透明性に優れたものであったが、比較例の二軸配向ポリエステルフィルムは本発明の要件を満たさないため特性に劣るものであった。

表 1

	全層数	A層					B層					厚さ比 ΣTa/ΣTb	
		ポリエステル1 配合量 (重量%)	ポリエステル2 配合量 (重量%)	融点 (℃)	平均厚さTa (nm)	層数	ポリエステル1 配合量 (重量%)	ポリエステル2 配合量 (重量%)	低ガラス転移点樹脂 ¹⁾ (重量%)	融点 (℃)	平均厚さTa (nm)		層数
実施例 1	129	80	20	252	148	65	78	20	2	252	38	64	4.0
実施例 2	9	80	20	252	1920	5	78	20	2	252	600	4	4.0
実施例 3	5	80	20	252	3200	3	78	20	2	252	1200	2	4.0
実施例 4	2049	80	20	252	9.4	1025	78	20	2	252	2.3	1024	4.1
実施例 5	129	85	15	253	148	65	42	52	8	240	38	64	4.0
実施例 6	129	75	25	249	148	65	42	52	8	240	38	64	4.0
実施例 7	129	100	0	255	154	65	0	100	0	226	31	64	5.0
比較例 1	3	80	20	252	4800	2	78	20	2	252	2400	1	4.0
比較例 2	129	80	20	252	148	65	80	20	0	252	38	64	4.0
比較例 3	129	40	60	240	148	65	78	20	2	252	38	64	4.0
比較例 4	129	80	20	252	148	65	38	50	12	238	38	64	4.0
比較例 5	3	100	0	255	1714	2	ポリエステル3 100重量%					1	5.0

1) 低ガラス転移点樹脂：東レデュポン株式会社ハイトレル4777 (ガラス転移点：-45°C)

表 2

	主たる融点 (°C)	耐屈曲 ピンホール性 (個)	落袋強度		機械強度 (弾性率) (GPa)	耐熱性 (高温破断強度) (MPa)	ヘイズ (%)
			落袋強度指数 (落袋強度-1)	落袋強度-2 (回)			
実施例 1	252	0	3.0	19	4.4	130	3.0
実施例 2	252	4.0	2.7	16	4.5	132	3.0
実施例 3	252	8.0	2.3	13	4.5	132	3.0
実施例 4	252	3.0	2.3	11	4.2	125	3.2
実施例 5	253	0.8	2.5	12	3.8	120	5.0
実施例 6	249	0.4	2.4	12	3.8	120	7.0
実施例 7	255	2.4	2.1	11	3.5	115	3.0
比較例 1	252	15	1.1	7	4.5	133	3.0
比較例 2	252	4.0	1.2	7	4.5	135	3.0
比較例 3	240	4.0	1.0	7	1.5	20	2.5
比較例 4	252	8.0	2.1	12	2.5	65	4.0
比較例 5	234	0.2	2.6	17	2.5	85	18.0

実施例 8

実施例 1 で得られた二軸配向ポリエステルフィルムの片面にコロナ放電処理を施した後、処理面に連続式真空蒸着機にて酸化アルミニウムを蒸着層厚さ 40 nm に蒸着した二軸配向ポリエステルフィルムを得た。この酸化アルミニウムを蒸着した二軸配向ポリエステルフィルムの酸素透過度、水蒸気透過度、繰り返し摩擦後の酸素透過度を測定した。結果を表 3 に示す。

比較例 6

比較例 3 で得られた二軸配向ポリエステルフィルムについて、実施例 8 と同様にして、片面にコロナ放電処理を施した後、処理面に連続式真空蒸着機にて酸化アルミニウムを蒸着層厚さ 40 nm に蒸着した二軸配向ポリエステルフィルムを得た。この酸化アルミニウムを蒸着した二軸配向ポリエステルフィルムの酸素透過度、水蒸気透過度、繰り返し摩擦後の酸素透過度を測定した。結果を表 3 に示す。

比較例 7

比較例 4 で得られた二軸配向ポリエステルフィルムについて、実施例 8 と同様にして、片面にコロナ放電処理を施した後、処理面に連続式真空蒸着機にて酸化アルミニウムを蒸着層厚さ 40 nm に蒸着した二軸配向ポリエステルフィルムを得た。この酸化アルミニウムを蒸着した二軸配向ポリエステルフィルムの酸素透過度、水蒸気透過度、繰り返し摩擦後の酸素透過度を測定した。結果を表 3 に示す。

実施例 8 の酸化アルミニウムを蒸着した二軸配向ポリエステルフィルムは、蒸着フィルムの繰り返し摩擦後も優れた酸素透過度を有するが、比較例 6, 7 の酸化アルミニウムを蒸着した二軸配向ポリエステルフィルムは、蒸着フィルムの繰り返し摩擦後の酸素透過度が大幅に悪化した。

表 3

	酸素透過率 (ml/m ² ·day)	水蒸気透過率 (g/m ² ·day)	繰り返し摩擦後の酸素透過度 (ml/m ² ·day)
実施例 8	0. 2	0. 3	1. 0
比較例 6	0. 5	1. 0	9. 0
比較例 7	0. 3	0. 4	7. 0

産業上の利用可能性

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、耐熱性、機械強度、耐衝撃性及び耐屈曲性に優れ、特に、包装材料として有用である。

請求の範囲

1. 主たる融点が245～265℃であるポリエステルを主成分とし、0℃における落袋強度指数が2.0以上、120℃におけるフィルム長手方向の破断強度が100MPa以上であることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。
2. フィルム厚さが5～40μmである請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
3. フィルム長手方向および幅方向の弾性率が共に3GPa以上である請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
4. 融点が245～265℃である芳香族ポリエステルを主成分とする層（A層）と、融点が215～265℃である混合熱可塑性樹脂からなる層（B層）が交互に5層以上積層され、B層の混合熱可塑性樹脂が、芳香族ポリエステルの90～99.8重量%、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有する請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
5. A層とB層が、交互に9層以上積層され、各層の平均厚さが0.02～0.5μmである請求項4に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。
6. A層を構成する芳香族ポリエステルが、繰返し単位の70～95モル%がエチレンテレフタレート単位、繰返し単位の5～30モル%がテトラメチレンテレフタレート単位からなり、エチレンテレフタレート単位とテトラメチレンテレフタレート単位の合計量が90モル%以上である請求項4に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
7. B層を構成する混合熱可塑性樹脂が、繰返し単位の20～90モル%がエチレンテレフタレート単位、繰返し単位の10～80モル%がテトラメチレンテレフタレート単位からなり、エチレンテレフタレート単位とテトラメチレンテレフタレート単位の合計量が90モル%以上である芳香族ポリエステルと、ガラス転移温度が30℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有する混合熱可塑性樹脂との混合物である請求項4に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
8. A層の積層厚さの合計値 ΣT_a と、B層の積層厚さの合計値 ΣT_b の比率

($\Sigma T a / \Sigma T b$) が 1 ～ 10 である請求項 4 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

9. A 層を構成するポリエステルの融点と、B 層を構成する混合樹脂の融点の差が 10℃ 以下である請求項 4 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

10. A 層が最外層である請求項 4 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

11. 請求項 1 の二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、金属アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物の蒸着層を設けてなる二軸配向ポリエステルフィルム。

12. 請求項 1 の二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に融点が 100 ～ 230℃ のヒートシール層を設けてなる二軸配向ポリエステルフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 592284 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 13 April, 1994 (13.04.94), Full text & JP 6-190995 A & US 5427842 A	1-12
A	EP 591055 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 06 April, 1994 (06.04.94), Full text & JP 6-190997 A & US 6040061 A	1-12
A	JP 2001-179916 A (Teijin Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2003 (09.12.03)Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ B32B27/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ B32B 1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 592284 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1994. 04. 13, 全文 & JP 6-190995 A & US 5427842 A	1-12
A	EP 591055 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1994. 04. 06, 全文 & JP 6-190997 A & US 6040061 A	1-12
A	JP 2001-179916 A (帝人株式会社) 2001. 07. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430